

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Your Ref.: Case 700 X-607, Manville Ref.: 6207 CIP 1  
cited reference A.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-54252

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 03 C 3 30

3 04

13 00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6674-4G

6674-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月14日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ アルミノ珪酸塩ガラス

⑮ 発明者 長谷川泰

茨城県新治郡桜村大字金田1834

-1

⑯ 特 願 昭54-129129

⑰ 出 願 昭54(1979)10月5日

⑱ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

特 許 公 報

1. 発明の名称 アルミノ珪酸塩ガラス

2. 特許請求の範囲

1.  $\text{SiO}_2$  45～65モル%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5～20モル%,  
アルカリ土類金属化合物 0～45モル%を基本  
組成とする一般式、 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (た  
だし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を  
表す)系ガラスにおいて、 $\text{RO}:(\text{Al}_2\text{O}_3 +$   
 $\text{SiO}_2)$ のモル比が $\frac{55}{100} \sim \frac{70}{100}$ 、ROが、 $\text{CaO}$   
 $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ とからなり、 $\text{CaO}:\text{MgO}$ のモル比  
が $1:1 \sim 1:20$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が  
 $\frac{5}{100} \sim \frac{20}{100}$ であることを特徴とするア  
ルミノ珪酸塩ガラス。

2.  $\text{SiO}_2$  の一部を  $\text{ZnO}$  又は  $\text{TiO}_2$ 、若しくはその  
化合物で置換した特許請求の範囲第1項記載  
のアルミノ珪酸塩ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミノ珪酸塩ガラスの改良に関する。

アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性であり、また  
耐水、耐風化性が優れ、鋼部強度も小さい等の特

性を持っているので、窓玻璃、ガラス繊維等  
に使用されている。

従来実用化されているアルミノ珪酸塩ガラス、  
即ち、一般式  $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ただし、RはCa、  
Mg等のアルカリ土類金属を表す)で表われ  
るアルミノ珪酸塩ガラスの代表的なものとして、  
例えばアメリカのOCF社が開発した通称Sガラス  
と呼ばれる特殊ガラス繊維原料、Corning社の窓  
玻璃ガラス(1720)、さらに通称Eガラスと  
呼ばれる繊維用ガラスが知られている。Sガラス  
は  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  の組成のもので、アルカリ  
土類金属としてMgOを単独使用し、その析出温度  
は1700℃と高く、その製造が困難である欠点  
がある。窓玻璃ガラス1720およびEガラスは、 $\text{CaO}$   
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  の組成のもので、その  
代表組成は、(C.R.C. Hand book of Material  
Science, 1973, P 323～328) (モル%で示す)

( 2 )

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO
ガラス組成ガス ・/720	62.7	10.6	4.1	0.01	11.1	9.1
	18.1	9.2	6.1		0.01	16.1
S ガラス	11.1	8.1	9.0		7.0	19.1

であり、このガラスを(CaO + MgO) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>系ガラスと見ると、RO: (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>) モル比は(0.25 ~ 0.42):1となり高粘性状態となり、その溶解する気泡のたの時間をガラスが長く、入浴状態では防食性により変質することがある。そのための耐熱性を低下するためにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合使用していると思われる。しかし、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は塩基である上、その量の増加と共にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率が過剰し、過剰したB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は公害性となる大きな問題がある。

本報告は従来のアルミノ珪酸塩ガラスの欠点及び問題を解決すべくなされたもので、第1の目的は高粘度で公害性となるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用することなくして、耐熱温度が1400℃ ~ 1470℃の低粘度のアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。第2の

(3)

目的は高粘度で、ガラス転移温度ならびに耐熱変形温度の低いアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。第3の目的はその組成が容易で、公害性がなく、しかも安価で得られるアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。

本発明者は、前記目的を達成すべく研究の結果、RO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>の組成割合を決定すると共に、ROとしてCaOとMgOとを同時に、しかも珪酸塩系に使用するとき、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用することなく、ガラス転移温度ならびに耐熱変形温度を著しく低下させ、耐熱温度が1400 ~ 1470℃で2 ~ 3時間であるアルミノ珪酸塩ガラスが得られることを見出した。

本発明者はガラス組成の粘度-温度特性に及ぼすガラス組成の影響について検討するため、DIN 52328 (耐熱変形温度の決定)、DIN 52329 (粘度の決定)の決定により得られた曲線について検討した。

粘度曲線より求められる転移温度は、DIN 52328により一定の昇温速度下で得られる温度-

(4)

耐熱変形曲線の曲線点に相当する温度であり、この温度における使用ガラスの耐熱係数は $10^{13}$ ポアズである。また転移温度は所製ガラス状態の上昇温度に相当し、耐熱係数などの限界温度に対する指標となっている。

ガラスの粘度-耐熱係数特性はガラス組成の範囲( $10^1$ ポアズ以下)、耐熱係数( $10^{13}$ ポアズ)に押し戻すことが可能であり、低粘度(低耐熱性)の組成をまたいで、比較的低温(低耐熱性)における低粘度特性から、高粘度における特性を決定することが可能である。この目的は転移温度や変形温度の低減で、両者の差である。転移温度と変形温度の間の小さいガラスは作業温度範囲の狭い特殊のガラスである。

RO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>系ガラスにおいて、ROがCaO又はMgOと、CaOとMgOの割合モル比を変化させた組成物を用いたガラスについて、平均耐熱変形温度、転移温度、耐熱係数を決定した結果は、第1の目的である。図に示したガラスの組成物、ROモル比、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10

(5)

モル比、SiO<sub>2</sub> 50モル比で、CaO:MgOのモル比を10:0, 7:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:7, 0:10とした。

第1の目的が不十分で、平均耐熱変形温度はMgOの増加に伴い急激的に減少するが、転移温度はCaOとMgOの割合モル比にCaO又はMgOの割合モル比にCaOとMgOが混合している割合が低いものを示す。そしてCaO/MgOが3:1 ~ 1:3の割合、 $t_g$ ,  $t_d$ はほぼ一定となり、CaO, MgOの割合に反し、 $t_g$ で $10 \sim 12$ ℃,  $t_d$ で $13 \sim 15$ ℃動いている。また、 $t_g$ ,  $t_d$ の低下傾向と共に、ガラス組成の定性的観点からCaOとMgOとを同時に混合して作つたガラスはCaO, MgO組成を混合して作つたガラスより耐熱しめいことが分つた。

また、CaOとMgOの割合と $t_g$ ,  $t_d$ の低下傾向はROが20 ~ 40モル比、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3 ~ 5モル比、SiO<sub>2</sub>が45 ~ 65モル比の範囲で観察された。このCaOとMgOの割合効果は、ガラス組成により効果のある割合モル比の範囲が変化する。

RO: (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>) が3: 11 ~ 10: 70

(6)

そのうち、すなわち(0.81 ~ 0.91) : 1がよ  
く、ROの量がこれより多くなると、結晶性が増  
多となりガラス化が困難となり、ROの量がこれよ  
り少くなると、結晶性が増多となり、その結晶生  
る状態のため、可塑性なガラスが得られ、また結  
晶性では所定組成による変化が困難となる。又  
 $Al_2O_3 : SiO_2$  が 9 : 91 ~ 16 : 84 センモである  
ことがよい、 $Al_2O_3$  がこれより少くなると、所  
得し易くなり、安定性のあるガラスが得られ、こ  
れより多くなると、可塑性が増し、また結晶  
し易くなり安定性のあるガラスが得られたい。

以上のように、本発明によると、特許請求の範  
疇のアルミノ珪酸塩ガラスにおいて、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、  
 $TiO_2$  などの珪酸塩系下層(珪酸)を含有すること  
なくして、 $CaO$  と  $MgO$  の珪酸塩系の混合物を添  
加することによつて、珪酸塩化し得られる珪酸  
塩系を有するものである。ただし、更に珪酸塩化  
を促進するために、珪酸塩下層を併用することは  
可能である。

$CaO$ 、 $MgO$  の一方を  $ZnO$  で置換した組合の  $tg$ 、  
(7)

$tg$ 、 $\alpha$  の値は次の通りである、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  は  
10、カセンモの組合である。

$CaO$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ (センモ)	$tg$ 、 $^{\circ}C$	$tg$ 、 $^{\circ}C$	$\alpha$ $10^{-4}/^{\circ}C$
13.3 26.7 -	762	793	6.14
11.7 23.3 3	748	772	5.72
10 20 10	736	769	5.61

同様に、 $SiO_2$  の1部を  $TiO_2$  (2.5 センモ) で置  
換した組合、 $tg$  が  $12^{\circ}C$ 、 $tg$  が  $10^{\circ}C$  以下とし、 $\alpha$  が  
 $0.42 \cdot 10^{-4}/^{\circ}C$  で増加して、しかし各組合の  $TiO_2$  の  
添加は、新化学種の低下、及び失速を主とする  
のでさけるべきである。

実施例1

$RO - Al_2O_3 - SiO_2$  系ガラスにおいて、 $RO$  40  
センモ、 $Al_2O_3$  10 センモ、 $SiO_2$  50 センモの組成  
とし、 $CaO$  と  $MgO$  の組合センモ比を変えて原料とした。

ガラス100gに相当する充分割合で原料を  
 $Al_2O_3$  99.5g量の100gのルツボに充填し、電  
気加熱し、1450 ~ 1550  $^{\circ}C$  で2 ~ 3時間加熱し  
た。融液が均質化した後、ルツボから取出し、内  
(8)

各物を珪酸塩レンガ上に流し出して冷却固化させ  
た。

これを  $tg$  より10  $^{\circ}C$  高い温度まで加熱して荷を  
除去した。 $CaO : MgO$  が1 : 1、 $CaO : MgO$  が3  
: 1、 $CaO : MgO$  が1 : 3の割合における  $tg$ 、  
 $tg$ 、 $\alpha$  の値は次の通りであつた。

$CaO : MgO$	$tg$ 、 $^{\circ}C$	$tg$ 、 $^{\circ}C$	$\alpha$ $10^{-4}/^{\circ}C$
3 : 1	762	793	7.1
1 : 1	763	797	6.6
1 : 3	765	800	5.7

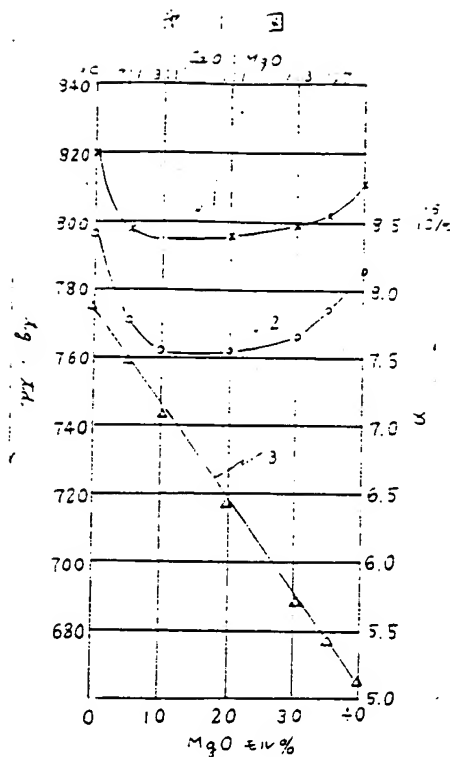
であつた。 $tg$ 、 $tg$ 、 $\alpha$  の測定は前記の方法で行  
つた。 $CaO$ 、 $MgO$  の両方の割合センモ使用した割合  
を比較して、平均して、 $tg$  で20  $^{\circ}C$ 、 $tg$  で10  $^{\circ}$   
以下している。

従つて、 $CaO$ 、 $MgO$  の単独使用の割合は、1500  
 $^{\circ}C$  で2時間加熱する必要があると認められる。  
4例目の簡単な説明

例目は  $RO - Al_2O_3 - SiO_2$  系ガラスにおける  $RO$   
における  $CaO$ 、 $MgO$  の割合、割合の抽出による  $tg$ 、  
(9)

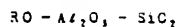
$tg$ 、 $\alpha$  の変化する関係図である。

特許出願人 科学技術庁機械材料研究所



(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。

1. SiO<sub>2</sub> 45～65モルモ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1～20モルモ、アルカリ土類金属化合物 20～45モルモを基本組成とする一般式



(ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を表わす)系ガラスにおいて、RO : (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>)のモル比が45 : 55～70、ROがCaOとMgOとからなり、CaO : MgOのモル比がアルカリ土類金属効果を示す1 : 1～3 : 2であることを特徴とするアルミノ珪酸塩ガラス。)

2. SiO<sub>2</sub>の一行をZnO又はTiO<sub>2</sub>若しくはその混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載のアルミノ珪酸塩ガラス。

(2) 第2頁5行「で示す」を「に換算」と訂正する。

(3) 第3頁7行「となり」の次に「通常の溶解温度では」を挿入する。

(1)

特許第56-54252号

特許第56-54252号

昭和55年5月10日

特許庁長官 川 原 秀 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許第129122号

2. 発明の名称

アルミノ珪酸塩ガラス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 茨城県新治郡鹿野町並木1丁目1番

氏名 旭硝子株式会社研究部長

田 中 實 吉

4. 補正命令の日付 自発補正

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対価

本願書の特許請求の範囲、発明の目的を説明及び

従属の簡単な説明の補正並びに図面

7. 補正の内容

別紙のとおり

(4) 第3頁5行「気泡のため」を「気泡が除けないため」と訂正する。

(5) 第4頁下から4行「溶解度」を「溶解度」と訂正する。

(6) 第4頁下から3行「5」を「7」と訂正する。

(7) 第4頁5行、6行、9行、10行、11行及び12行「5」、「10」を「7」、「7」とそれぞれ訂正する。

(8) 第7頁1行「すなわち(0.11～0.43) : 1」を削除する。

(9) 第7頁2行「溶解度」の次に「通常の溶解温度では」を挿入する。

(10) 第7頁3行「気泡のため、」を「気泡が除けないため、」と訂正する。

(11) 第7頁7行「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> …… モルモである」を「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はSiO<sub>2</sub> 45～65モルモに対し1～20モルモである」と訂正する。

(12) 第7頁下から3行「溶解度下側」を「溶解度下側」と訂正する。

(2)

(13) 第7頁終行「CaO、MgO」を「SiO<sub>2</sub>」と訂正する。

正する。

(14) 第7頁終行「18」を「18」で訂正する。

(15) 第8頁1行～16行を次の通り訂正する。

「18」の値は次の通りである。

RO(CaO : MgO = 1 : 1) , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそれぞれ

14.10セルの割合である。

SiO <sub>2</sub> (セル%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (セル%)	T <sub>g</sub> °C	T <sub>d</sub> °C	α
40	-	775	807	5.3
35	5	741	776	5.4
30	10	730	764	5.5

(16) 第8頁1行「18」、「18」をそれぞれ

「18」、「18」と訂正する。

(17) 第9頁1行、2行、4行、7行、11行、12行

及び終行「18」、「18」をそれぞれ「18」、「18」

と訂正する。

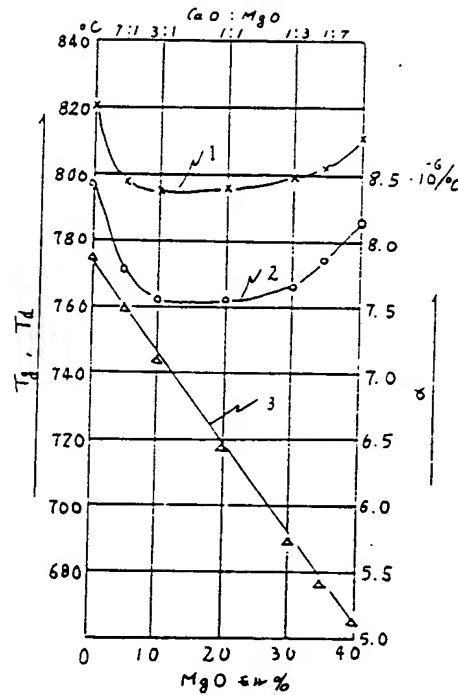
(18) 第10頁1行「18」を「18」と訂正する。

(19) 第10頁2行以下に次の文を挿入する。

( 3 )

( 4 )

表 1 図



Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference A.

(Extractive translation)

**Patent Laid-Open Gazette**

**Patent Laid-Open No.** Sho 56-54252

**Patent Laid-Open Date:** May 14, 1981

**Patent Application No.** Sho 54-129129

**Patent Application Date:** October 5, 1979

**Inventor:** Yashushi Hasegawa

**Applicant:** President of National Institute for Researches in  
Inorganic Materials of Science and Technology Agency

**Title of the Invention:** Aluminosilicate glass

**The Claims:**

1. An aluminosilicate glass belonging to a class represented by the general formula  $RO-Al_2O_3-SiO_2$  wherein R represents an alkaline earthmetal such as Ca, Mg or the like, having a basic composition consisting of 45-65 mole % of  $SiO_2$ , 5-20 mole % of  $Al_2O_3$  and 20-45 mole % of alkaline earth metal oxide, wherein a mole ratio of  $RO:(Al_2O_3+SiO_2)$  is from 45:55 to 30:70; RO consists of CaO and MgO; a mole ratio of CaO:MgO is from 3:1 to 3:21; and a mole ratio of  $Al_2O_3:SiO_2$  is from 5:50 to 20:50.

2. An aluminosilicate glass according to Claim 1, a part of  $SiO_2$  is substituted with ZnO or  $TiO_2$  or a mixture thereof.

Column (3), line 17 - column (4), line 13

The first object of the present invention is to provide aluminosilicate glass having a low fusing temperature of 1400°C - 1470°C, without using  $B_2O_3$  which is expensive and a source of environmental pollution. The second object is to

provide aluminosilicate glass which is easily fusible, and low in a glass transition temperature and a linear expansion deformation temperature. The third object is to provide aluminosilicate glass which is readily prepared, does not become an environmental pollution source, and is inexpensive.

As a result of research in achieving the above objects, the present inventor found that where a ratio of RO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in raw material is specified, and CaO and MgO as RO are used together and in a specific ratio, aluminosilicate glass can be obtained in which the glass transition temperature and linear expansion deformation temperature are significantly lowered and which is fused at the temperature of 1400 - 1470 °C for 2-3 hours.

Column (5), line 15 - column (6), line 3

Fig. 1 shows the measurement results of an average linear expansion coefficient " $\alpha$ ", a glass transition temperature " $t_g$ ", and a linear expansion deformation temperature " $t_d$ " of RO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  type glass in which RO is CaO or MgO or a mixture of CaO and MgO with a mole ratio of CaO:MgO being changed. The basic composition of glass as shown in Fig. 1 is 40 mole % of RO, 10 mole % of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 50 mole % of  $\text{SiO}_2$ , and the mole ratio of CaO:MgO is 10:0, 7:1, 1:3, 1:1, 1:3, 1:7, or 0:10. (See Fig. 1 in reference A.)

Column (6), line 11-19

According to qualitative observation on fusion of those glasses, it was found that glass prepared by adding CaO and MgO together was more readily fused than glass to which either CaO or MgO was added.

The phenomenon of lowering  $t_g$  and  $t_d$  due to the addition of CaO and MgO was recognized in the range that RO was of 20-45 mole %;  $Al_2O_3$ , of 5-20 mole %; and  $SiO_2$ , of 45-65 mole %. A range in which the effect of adding CaO and MgO is exerted is changed in dependence upon the composition of glass.